

SURFACE TREATED TERMINAL FOR BATTERY

Patent Number: JP2000149914

Publication date: 2000-05-30

Inventor(s): TANAKA KATSUMI; YAMAGUCHI TOMONORI; MINAMITANI KOJI

Applicant(s): SHOWA ALUM CORP

Requested Patent: JP2000149914 (JP00149914)

Application Number: JP19980324912 19981116

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M2/30 ; C23F1/00 ; C25F3/04

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode terminal of a battery made of aluminum with high bonding capability and high electrolyte durability capable of developing high battery performance without decreasing adhesion even if it comes in contact with an electrolyte at high temperature of 60 deg.C or higher in the metal terminal with high adhesion with an inner film of a packaging material used in a secondary battery.

SOLUTION: This surface treated terminal for a battery positive electrode is obtained by conducting surface roughness treatment of electrolytic etching, chemical etching, or mechanical surface roughness treatment to the whole surface, or a heat seal part and the range of 1-5 mm outside from the heat seal part of the aluminum terminal used in a heat seal type battery case. Or the surface of the heat seal part of the terminal is coated with either one resin of ionomer, EAA, CPP, and modified PP.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-149914

(P2000-149914A)

(43)公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 2/30
C 23 F 1/00
C 25 F 3/04

識別記号

103

F I
H 01 M 2/30
C 23 F 1/00
C 25 F 3/04

テマコト[®] (参考)
B 4K057
103 5H022
A

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-324912
(22)出願日 平成10年11月16日 (1998. 11. 16)

(71)出願人 000186843

昭和アルミニウム株式会社
大阪府堺市海山町6丁224番地

(72)発明者 田中 克美
大阪府堺市海山町6丁224番地 昭和アル
ミニウム株式会社内
(72)発明者 山口 知典
大阪府堺市海山町6丁224番地 昭和アル
ミニウム株式会社内
(74)代理人 100070378
弁理士 菊地 精一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池用表面処理端子

(57)【要約】

【課題】 二次蓄電池に使用する包材の内面フィルムと接着性の良い金属端子であって、60℃以上の高温において電解液に接しても接着性が低下せず、良好な電池性能を発揮できる接着性、耐電解液性に優れたアルミニウム製の電池正極用端子の提供。

【解決手段】 ヒートシールタイプ電池ケースに使用するアルミニウム製端子の全面またはヒートシール部分とヒートシール部分から外側1～5mmの範囲を電解エッチング、化学エッチングまたは機械的粗面化処理の粗面化処理をした電池正極用表面処理端子あるいは該端子のヒートシール部分の表面をアイオノマー、E A A、C P P及び変性P Pのいずれか一つの樹脂で被覆した電池正極用表面処理端子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ヒートシールタイプ電池ケースに使用するアルミニウム製端子の全面またはヒートシール部分とヒートシール部分から外側 1～5 mm の範囲を粗面化処理をした電池正極用表面処理端子。

【請求項 2】 粗面化処理をしたアルミニウム製端子が、リチウムイオン電池用の端子である請求項 1 に記載の電池正極用表面処理端子。

【請求項 3】 アルミニウム製端子の粗面化処理が、電解エッティング、化学エッティングまたは機械的粗面化処理のいずれかの処理である請求項 1 または 2 に記載の電池正極用表面処理端子。

【請求項 4】 電解エッティング処理が、交流電解エッティング処理で行ったものである請求項 3 に記載の電池正極用表面処理端子。

【請求項 5】 化学エッティング処理が、アルカリ性梨地処理または酸性梨地処理である請求項 3 に記載の電池正極用表面処理端子。

【請求項 6】 機械的粗面化処理が、乾式プラスト処理、湿式プラスト処理またはエンボス加工の少なくとも一つの処理である請求項 3 に記載の電池正極用表面処理端子。

【請求項 7】 ヒートシールタイプ電池ケースに使用するアルミニウム製端子全面またはヒートシール部分とヒートシール部分から外側 1～5 mm の範囲を粗面化処理をし、該端子のヒートシール部分の表面をアイオノマー、EAA、CPP および変性 PP のいずれか一つの樹脂で被覆した電池正極用表面処理端子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次蓄電池用の端子、特にヒートシールタイプのリチウムイオン電池などに使用するための、包材と端子の密封性が良く、比較的高温において電解液に接してもこの接着性が低下しない電池ケース用包材の内面フィルムとの接着性に優れた電池用端子に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン電池は、ニッケル-水素電池などの従来の電池と比較した時、体積エネルギー密度、重量エネルギー密度が優れており、携帯電話、ノートパソコン、8 mm ビデオなどの携帯用電気製品のエネルギー源として広く使用されている。このリチウムイオン電池の中でも、導電性高分子を使用したゲル電解質を用いたポリマー電池は、プロピレンカーボネート (PC) やジエチルカーボネート (DEC) などの非水電解液を用いた従来のリチウムイオン電池と比較して電池自体を薄くでき、安全性の点でも優れているという特徴を有しており、今後の発展が有望視されている電池である。このポリマー電池に使用する電池ケース用包材としては、ヒートシールにより封止をするタイプと、金属接

合により封止をするタイプの 2 種類がある。現状においては、端子の取り出し易さからヒートシールタイプの電池ケースが主流になっている。

【0003】このタイプの電池ケースに使用する電池ケース用包材には、条件として次の性能が要求される。

アルミニウム、銅、ニッケルなどの端子との接着性に優れ、特に端子回りの密封性が得られること。

高温ヒートシールがあること（夏季、自動車内等に放置され、90℃前後の高温になつても密封性が維持できること。）。

耐電解液性があること（ゲル電解質でも僅かな非水電解液を含有しており、これらの電解液により接着性が低下したり、電池ケース用包材材質が溶解しないこと。）上記の性能を有する材料としては、の性能を重視する場合には内面フィルムとしてアイオノマー、エチレン-アクリレート共重合体（本発明においては「EAA」と記す。）、不飽和カルボン酸変性ポリプロピレン（本発明においては「変性 PP」と記す。）あるいは不飽和カルボン酸変性ポリエチレン（変性 PE）が用いられ、また耐高温性及び耐電解液性の性能を重視する時は内面フィルムとしてポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン樹脂があり、特に未延伸ポリプロピレンフィルム（本発明においては「CPP」と記す。）が用いられる。

【0004】従来、上記の性能を有するリチウム電池ケース用包材の内面フィルムとして、含酸素官能基含有プラスチックとして、EAA を用いることの提案（実開昭 61-116070 号、実開昭 61-116701 号）があり、電極または集電体となる金属との接着性が良好であることが開示されている。一般に内面フィルムにアイオノマー、EAA または変性 PP を用いる時はアルミニウム、銅、ニッケルなどの金属端子に対して良好な初期接着性を示すため、現在このような内面フィルムを使用する電池ケース用包材を使用する時は特に端子には表面処理は施さない。一方内面フィルムが CPP である時は耐熱性、耐電解液性には優れるが、CPP は金属との接着性が劣るため、これの改善方法として我々はヒートシールにより包材と接触する端子の部分に変性 PP を被覆する提案をしている。この結果包材内面と端子とは良好なヒートシールがなされることが確認できた。

【0005】ところが、包材の内面フィルムとしてアイオノマー、EAA、変性 PP などの接着性樹脂を使用した時でもあるいは金属端子/アイオノマー、金属端子/変性 PP などの被覆の組み合わせにおいても、60℃以上の高温で電池性能の評価を行った場合、電解液中に塩素またはフッ素含有リチウム塩が含まれていると、金属端子/アイオノマーあるいは金属端子/変性 PP の界面の接着力が低下し、剥離（デラミ）が生じ、包材外部からの水分、酸素などの透過を促進し、電池性能を低下させることが見いだされた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウムイオン電池などの二次蓄電池に使用する電池ケース用包材の内面フィルムと接着性の良い金属端子であって、60℃以上の高温において塩素またはフッ素含有リチウム塩を含む電解液に接しても、該界面の接着性が低下せず良好な電池性能を発揮できる接着性、耐電解液性に優れた金属製の電池正極用端子の開発を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、[1] ヒートシールタイプ電池ケースに使用するアルミニウム製端子の全面またはヒートシール部分とヒートシール部分から外側1～5mmの範囲を粗面化処理をした電池正極用表面処理端子、

【0008】[2] 粗面化処理をしたアルミニウム製端子が、リチウムイオン電池用の端子である前記[1]に記載の電池正極用表面処理端子、[3] アルミニウム製端子の粗面化処理が、電解エッティング、化学エッティングまたは機械的粗面化処理のいずれかの処理である前記[1]または[2]に記載の電池正極用表面処理端子、[4] 電解エッティング処理が、交流電解エッティング処理で行ったものである前記[3]に記載の電池正極用表面処理端子、[5] 化学エッティング処理が、アルカリ性梨地処理または酸性梨地処理である前記[3]に記載の電池正極用表面処理端子、[6] 機械的粗面化処理が、乾式プラスト処理、湿式プラスト処理またはエンボス加工の少なくとも一つの処理である前記[3]に記載の電池正極用表面処理端子、及び

【0009】[7] ヒートシールタイプ電池ケースに使用するアルミニウム製端子全面またはヒートシール部分とヒートシール部分から外側1～5mmの範囲を粗面化処理をし、該端子のヒートシール部分の表面をアイオノマー、EAA、CPP及び変性PPのいずれか一つの樹脂で被覆した電池正極用表面処理端子、を開発することにより上記の目的を達成した。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の電池用表面処理端子に使用する金属製端子としては、一般にリチウムイオン電池の端子として使用されているアルミニウムが使用される。本発明のアルミニウム製端子に使用するアルミニウム材としては、純アルミニウム系の材料であって、端子としては厚さ30～120ミクロン、幅3～10mm、長さ50～80mm程度のものが使用されている。このアルミニウム製端子の表面処理としての粗面化処理には、電解エッティング、化学エッティングまたは機械的粗面化処理などの粗面化処理方法が採用できる。

【0011】アルミニウム端子の粗面化の電解エッティングとしては通常交流電解エッティング処理が好ましい。表面の油脂分や酸化皮膜を除くため前処理を行うことが良い。例えば、浴組成として約8.5～15%りん酸水溶

液に浴温35～45℃、0.5～2min程度浸漬し、油脂や酸化皮膜を除いた後交流電解エッティングする。交流電解エッティングの条件としては、アルミニウム表面が粗面化できれば良く、電解浴も相当広範囲に選択できるが、1例を挙げれば

塩化アルミニウム	100～150g
塩酸(35%)	200～500ml
硫酸(98%)	10～50ml
水	200～800ml

からなる電解浴に浸漬し、浴温50～60℃、電流密度20～40A/50cm²、サイクル数40～80Hz、1.5～100secで電解を行えば良い。

【0012】またアルミニウム端子の化学エッティング処理においても同様に、アルミニウム表面が粗面化ができれば良いので限定する必要はないが、化学エッティングとしてはアルカリ性梨地処理あるいは酸性梨地処理の2つの方法をとることが可能である。アルカリ性梨地処理の1例を挙げれば、浴組成として

NaOH	30～100g/リットル
NaF	20～80g/リットル
のエッティング浴に、浴温30～60℃、処理時間30～200秒程度で処理すれば良い。また酸性梨地処理においては、1例を挙げれば浴組成として	
30%H ₂ SO ₄	50～150g/リットル
15%HF	60～130g/リットル

のエッティング浴に、浴温30～60℃、処理時間30～180秒程度処理すれば良い。

【0013】更にアルミニウム端子の機械的粗面化処理としては、乾式プラスト処理、湿式プラスト処理及びエンボス加工のいずれかの手段あるいはこれらを組み合わせて採用してもよい。乾式プラスト処理としては、粒子径5～50ミクロンのガラスビーズ、ガラスパウダー、アルミナ粒子などの研磨材粒子を用い、吐出圧力1～6kg/cm²、吐出角度30～90°でアルミニウム製端子に吹きつけければ良い。湿式プラスト処理としては、粒子径5～30ミクロンのアルミナ粒子、マグネシア微粒子などを水：砥粒の体積比が5：1～15：1の研磨用組成物を吐出圧力1～6kg/cm²、吐出角度30～90°でアルミニウム製端子に吹きつけければ良い。エンボス加工としては、網目、小梨地などのエンボスロールを用い、アルミニウム製端子に直接エンボス加工をすれば良い。

【0014】上記の例示した粗面化処理のうちで最も微細な粗面を得ることができるのは、交流電解エッティングである。この処理においてはアルミニウム箔がプラスの極性の時にアルミニウム箔の溶解がおこり、周波数、電圧などの電解条件を選択することでアルミニウム箔の溶解量と粗面形態を制御できるばかりでなく、電極の大きさ(幅)、電極とアルミニウム箔との距離などの条件を工夫することによって部分的な粗面化処理も連続的に可

能なため、コイル形態での薄膜の粗面化処理として最も適している。化学エッティングもコイル形態で微細な粗面形態を得ることができるが、部分的な処理を施すのが困難である。電解エッティング及び化学エッティングの処理後においては硝酸などを用いてデスマット処理をすることが好ましい。

【0015】アルミニウム製端子は包材との接着性ばかりでなく、電極との超音波接合性、導通性などが必要であり、端子全面に粗面化処理をすると電極との超音波接合性が若干低下するため、粗面化処理はできれば包材とヒートシールする部分に処理がされるのが好ましく、その場合でもヒートシール時の内面フィルムのはみ出し（樹脂たまり）を考慮して、ヒートシール部外側1～5mmで粗面化処理をしておくとより完全な密封性、接着性が得られる。粗面化した電池用表面処理端子はそのまま端子として使用しても十分な実用性はあるが、該ヒートシールする部分に、包材内面フィルムに接着性の良い樹脂あるいは包材内面フィルムと同種の樹脂で被覆することはより好ましい。被覆方法としてはアイオノマー、EAA、CPP、変性PPなどのフィルムを端子に巻いてヒートラミするか、これらの樹脂をコーティングすることにより行うことができる。

【0016】本発明の電池用表面処理端子を使用する電池ケースの包材としては、通常電池ケース用包材として使用されている熱可塑性樹脂とアルミニウム箔を複合した電池ケース用包材を使用する。この電池ケース用包材としては、例えば純アルミニウム系、アルミニウム-鉄合金系の厚さ20～100ミクロンのO材に調質したアルミニウム箔を用い、内面フィルムとして厚さ20～100ミクロンのPE、CPP、アイオノマー、EAA、変性PP、変性PEを、また外面フィルムとしては厚さ20～100ミクロンのポリエチレン(PET)、ポリアミド(Ny)を積層した包材が用いられる。

【0017】従来は上記包材において、内面フィルムとして変性PE、EAA、アイオノマーの場合は、アルミニウム製端子に対して良好な初期接着性を示すため、端子の表面処理は行われていなかった。また内面フィルムにCPP、PEなどのポリオレフィン樹脂を用いた時は、アルミニウム製端子や銅製端子との接着性が劣るために、端子にあらかじめ変性PPなどの接着性樹脂を被覆し、内面フィルムと端子のヒートシールによる密着性を確保していた。アルミニウム製端子への変性PPの被覆

交流電解エッティング：

液組成

AlCl₃ 130 g

HCl (35%) 350 ml

H₂SO₄ (98%) 25 ml

H₂O 500 ml

浴温

50°C

電流密度

30 A / 50 cm² (AC 50 Hz)

条件は次のようである。

塗布液組成：マレイン化PP粒子（粒径3～5ミクロン）分散コーティング剤（NV17～25%）、溶媒トルエン。

塗布量 : 1～5 g / m²

乾燥条件 : 180～300°C

【0018】包材とリチウムイオン電池のヒートシール条件は、電池ケース用包材の構成（特に内面フィルムの種類）、厚さ、端子の大きさなどによって最適条件は異なるが、おおよそ次の範囲で実施されている。

シール幅 : 5～15 mm

シール温度 : 140～280°C

シール圧力 : 1～10 kgf / cm²

シール時間 : 1～30 sec

シール回数 : 1～3回

またヒートシール金型については、フラット形状ではなく、端子側面の密封性を考慮して端子断面形状に合わせた金型形状にすると、より良好な接着性が得られ、良好な電池性能が得られる。

【0019】

【実施例】アルミニウム製端子としてアルミニウム箔を使用し、表面処理の有無による電解液浸漬後の接着性についてのテストを行った。電池ケース用包材として、PET (25 μm) / アルミニウム箔 (40 μm) / 変性PP (50 μm) [包材A] 及びポリアミド (25 μm) / アルミニウム箔 (40 μm) / CPP (50 μm) [包材B] を用い、実際の電池組成物を用いて電池を作製し、端子の表面処理の有無による電池の保存試験後のふくれ程度の違いについて試験を行った。

【0020】(試験条件)

1. 端子想定材の構成

a. アルミニウム材 : 1N30-O材、厚さ80 μm、幅15 mm、長さ40 mm

b. 端子の被覆 :

変性PP : 厚さ50 μm、幅10 mm、長さ30 mm

CPP : 厚さ50 μm、幅10 mm、長さ30 mm

c. 端子の脱脂方法 : エタノール超音波洗浄

【0021】2. 端子の粗面化処理条件

交流電解エッティング処理

前処理 : 液組成が試薬1級H₃PO₄ (純度85%) 100 ml / リットル脱イオン水の浴に浴温45°C、処理時間1 minで処理を行った。

	処理時間	40 sec
【0022】 化学エッティング処理 (酸性梨地処理)		2、30 sec
液組成		c. CPPのシール条件 : 160°C, 1 kgf/cm ²
30%H ₂ SO ₄	100 g/リットル	2、30 sec
15%HF	80 g/リットル	【0025】 4. 評価方法
浴温	50°C	接着性: 端子/被覆材 (樹脂フィルム: 変性PP、CPP) の積層材料を 60°C のフッ素含有リチウム塩を含む電解液中に浸漬し、経時による接着性 (剥離強度) を評価した。
処理時間	45 sec	剥離条件: 端子/被覆材の被覆材 (樹脂フィルム) をセロテープで補強し、180° 剥離 (20 mm/min) で測定した。
【0023】 機械的粗面化処理 (乾式プラスト処理)		(実施例1~6、比較例1~2) 表1に示す表面処理条件の端子及び被覆材 (樹脂フィルム: 変性PP、CPP) を用い、剥離強度測定を行った。剥離強度の測定は浸漬直後、それぞれ10点づつ1時間後並びに4時間後に試料を取り出し、幅5ミリの剥離強度の平均として測定した。
研磨材	アルミナ粒子	【0026】
粒子径	25±5ミクロン	【表1】
吐出圧力	1.5 kg/cm ²	
吐出角度	90°	
処理時間	15 sec	
【0024】 3. 端子と電池ケース用包材のヒートシール条件		
端子と被覆材 (樹脂フィルム: 変性PP、CPP) を重ね、更にその上にルミラーシート (PETフィルム) を置き、バーシーラーでヒートシールした。		
a. シール幅: 5 mm		
b. 変性PPのシール条件: 240°C, 1 kgf/cm ²		

端子の表面処理	フィルム	剥離強度 (N/5 mm)		
		電解液浸漬時間		
		0 hr	1 hr	4 hr
実施例1 電解エッティング 40秒	変性PP	F	F	F
実施例2 酸性梨地処理 45秒	変性PP	F	F	F
実施例3 乾式プラスト処理	変性PP	F	F	2.1
比較例1 エタノール脱脂のみ	変性PP	F	0	0
実施例4 電解エッティング 40秒	CPP	F	F	F
実施例5 酸性梨地処理 45秒	CPP	F	F	F
実施例6 乾式プラスト処理	CPP	F	F	1.1
比較例2 エタノール脱脂のみ	CPP	0	0	0

注) F: フィルムの破断により剥離強度測定できず。

【0027】 4. 電池の保存試験: 試作電池を 60°C の環境下に 4 時間放置した後の電池包材の膨れ程度を目視で観察した。

(実施例7~8、比較例3) 表2に示す表面処理条件の

端子及び電池ケース用包材を用い、電池を構成した後の高温度における電池の保存試験を行った。

【0028】

【表2】

	端子の表面処理	包材の種類	60℃、4時間後の膨れの程度（目視）
実施例7	電解エッティング 40秒	A	膨れほとんどなし
実施例8	酸性梨地処理 45秒	B	膨れほとんどなし
比較例3	エタノール脱脂のみ	A	膨れあり

【0029】（実施例9～10、比較例4）表3に示す表面処理条件（粗面化処理後の端子の表面を樹脂フィルムで被覆した。）の端子及び電池ケース用包材を用い、電池を構成した後の高温度における電池の保存試験を行

った。結果を表3に示す。

【0030】

【表3】

	端子の表面処理	包材の種類	60℃、4時間後の膨れの程度（目視）
実施例9	電解エッティング 40秒 + 変性PP 50μm被覆	A	膨れなし
実施例10	電解エッティング 40秒 + CPP 50μm被覆	B	膨れなし
比較例4	エタノール脱脂 変性PP 50μm被覆	C	膨れあり

【0031】

【発明の効果】電池用表面処理端子を用いることで、電池ケース用包材の内面フィルム（アイオノマー、EA A、変性PPなど）との接着性が向上し、60℃の高温での電池保存試験でも膨れなどがおきず、良好な性能の電池とすることができた。通常接着が困難とされていたアルミニウム製端子/CPP（包材の内面フィルム）の

組み合わせにおいても、アルミニウム製端子に粗面化処理を施すと良好な接着性が得られ、60℃の高温でも電池保存試験でも膨れなどがおきず、良好な性能の電池とすることができた。特にヒートシールする粗面化処理面を内面フィルムと接着性の良い樹脂で被覆することにより、より一層良い接着性を確保できる。

フロントページの続き

(72)発明者 南谷 広治

大阪府堺市海山町6丁224番地 昭和アル
ミニウム株式会社内

Fターム(参考) 4K057 WA05 WB05 WB17 WE03 WE07

WE08 WE22 WN01

SH022 AA09 BB08 BB12 CC02 CC08

CC12 EE04